

Requested document:	JP2000313710 click here to view the pdf document
---------------------	--

CATALYST COMPOSITION

Patent Number:

Publication date: 2000-11-14

Inventor(s): AIDA SHOJIRO; KOU SHIYOUNIN; WAKATSUKI YASUO

Applicant(s): RIKAGAKU KENKYUSHO

Requested Patent: [JP2000313710](#)

Application Number: JP19990251076 19990906

Priority Number(s): JP19990251076 19990906; JP19990057073 19990304

IPC Classification: C08F4/602; C08F4/52; C08F36/04

EC Classification:

Equivalents: JP3422733B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization catalyst for producing a polymer containing a high content of a cis 1,4-structure in its microstructure and having a narrow molecular weight distribution.

SOLUTION: This catalyst composition for polymerizing a conjugated diene comprises (A) a metallocene complex of a rare-earth metal compound (e.g. a samarium complex or the like) and (B) an ionic compound consisting of a non-coordinating anion and a cation, e.g. triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate and/or aluminoxane.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-313710

(P2000-313710A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F
4/602
4/52
36/04

識別記号

F I

C 08 F
4/602
4/52
36/04

デマコト^{*}(参考)

4 J 0 1 6
4 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-251076
(22)出願日 平成11年9月6日(1999.9.6)
(31)優先権主張番号 特願平11-57073
(32)優先日 平成11年3月4日(1999.3.4)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006792
理化学研究所
埼玉県和光市広沢2番1号
(72)発明者 会田 昭二郎
埼玉県和光市新倉1-26-47-C207
(72)発明者 侯 召民
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
(72)発明者 芳樹 康雄
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
(74)代理人 100092635
弁理士 堀澤 寿夫 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒組成物

(57)【要約】

【課題】 ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒を提供する。

【解決手段】 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A)希土類金属化合物のメタロセン型錯体（サマリウム錯体など）、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートなど）及び／又はアルミノキサンを含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：

(A)希土類金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミニオキサンを含む組成物。

【請求項2】 メタロセン型錯体がサマリウム錯体である請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】 イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ポレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ポレート、N,N-ジメチルアミリニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ポレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ポレートである請求項1又は2に記載の触媒組成物。

【請求項4】 さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む請求項1ないし3のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項5】 希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンの重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミニオキサンを含む助触媒。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法。

【請求項7】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体。

【請求項8】 ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が2.00以下である請求項7に記載の重合体。

【請求項9】 ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が2.00以下である共役ジエン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は共役ジエン重合用の触媒組成物及び該触媒組成物に含まれる助触媒に関するものである。また、本発明は、該触媒組成物を用いた共役ジエン重合体の製造方法及び該製造方法により得られる新規な共役ジエン重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高いシス1,4結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、

イソブレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている(End. Ing. Chem., 48, 784, 1956; 特公昭37-8198号公報参照)。

【0003】一方、更に高いシス1,4結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I～III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった(Makromol. Chem. Suppl., 4, 61, 1981; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980; 独国特許出願2,848,964号; Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980; Rubber Chem. Technol., 58, 117, 1985などを参照)。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が高いシス1,4結合含有率と優れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている(Macromolecules, 15, 230, 1982; Makromol. Chem., 94, 119, 1981を参照)。

【0004】近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的特性(熱安定性等)・機械的特性(引張り弾性率、曲げ弾性率等)を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた。この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い重合活性を有する触媒を用いて、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。しかしながら、従来、このような特徴を有する重合体を製造する方法は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、共役ジエンの重合用触媒を提供することにある。より具体的には、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒を提供することにある。また、本発明の別の課題は、上記の特徴を有する重合体及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミニオキサンを含む助触媒とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重合することができること、及び上記の重合用触媒組成物を用いることにより、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0007】すなわち本発明は、共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A)希土類金属

化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び/又はアルミニオキサン、を含む組成物を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、メタロセン型錯体がサマリウム錯体である上記触媒組成物；イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ポレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ポレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ポレートである上記触媒組成物；及び、さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む上記触媒組成物が提供される。

【0008】また、別の観点からは、希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンの重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び/又はアルミニオキサンを含む助触媒が本発明により提供される。さらに別の観点からは、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法；及び、上記重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体が提供される。これらの発明に加えて、ミクロ構造におけるシス1,4構造の含有量が80 mol%以上、好ましくは90 mol%以上、より好ましくは95 mol%以上、特に好ましくは98 mol%以上であり、かつ分子量分布 M_w/M_nが2.00以下、好ましくは 1.80以下、より好ましくは 1.60以下、さらに好ましくは 1.40以下、特に好ましくは 1.30以下である重合体が提供される。この重合体は、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することによって製造することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】希土類金属化合物のメタロセン型錯体としては、例えば、一般式(I)：R_aMX_b·L_c又は一般式(II)：R_aMX_bQX_b（式中、Mは希土類金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；しはルイス塩基性化合物を示し；Qは周期律表第III族元素を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1、又は2の整数を示す）で示される2価又は3価の希土類金属化合物が挙げられる。

【0010】上記一般式(I)において、Mが示す希土類金属としては、周期律表中の原子番号57から71の元素を用いることができる。希土類金属の具体例としては、例えば、ランタニウム、セリウム、プラセオジム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホル

ミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができ、これらのうちサマリウムが好ましい。aが2である場合、2個のRは同一でも異なっていてもよい。同様に、b又はcが2である場合には、2個のX又はしはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

【0011】置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、又は置換フルオレニル基における置換基の種類、個数、及び置換位置は特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの硅素原子を含有する炭化水素基などを挙げができる。RはXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、Rどうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

【0012】置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ（tert-ブチル）シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。置換インデニル基の具体例としては、例えば、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。Rとしてはペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

【0013】Xが表わすアルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチ

ルフェノキシ基、2-イソプロビル-6-ネオベンチルフェノキシ基などのアリールオキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

【0014】Xが表わすチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ-n-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロビルチオフェノキシ基、2,6-ジネオベンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロビルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオベンチルフェノキシ基、2-イソプロビル-6-チオネオベンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロビルチオフェノキシ基などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロビルチオフェノキシ基が好ましい。

【0015】アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロビルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロビルフェニルアミド基、2,6-ジネオベンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオベンチルフェニルアミド基、2-イソプロビル-6-ネオベンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基などのアリールアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

【0016】Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソプロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオベンチル基、ヘキシリ基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基などのほか、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基などが好ましい。Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

【0017】しが示すルイス塩基性化合物としては、対電子をもって金属に配位できるルイス塩基性の化合物であれば特に限定されず、無機化合物又は有機化合物のいずれであってもよい。ルイス塩基性化合物として、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物、シリルオキシ化合物などを用いることができるが、これらに限定されることはない。一般式(II)においてQは周期律表III族元素を示すが、該元素の具体例としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどを挙げることができ、アルミニウム

が好ましい。

【0018】式(I)で表される希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ビスベンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、メチルビスベンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、クロロビスベンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、又はヨードビスベンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウムなどが挙げられ、式(II)で表わされる希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ジメチルアルミニウム(μ-ジメチル)ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムなどが挙げられる。

【0019】助触媒として用いられるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなるものであれば特に限定されないが、例えば、上記希土類金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物などを挙げることができる。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ベンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ベンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0020】カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロビルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ベンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(イソプロビル)アンモニウムカチオン、ジシリクロヘキシリルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げができる。ホスホニウム

カチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0021】該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

【0022】助触媒として用いられるアルミノキサンとしては、例えば、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものを用いることができ、より具体的には、一般式 $(-Al(R')O-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサンを用いることができる。上記式において、R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、該炭化水素基はハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されていてもよい。 n は重合度を示し、好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。R'としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられ、特に好ましいのはトリメチルアルミニウムである。トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンも好適に用いることができる。アルミノキサンをイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

【0023】本発明の触媒組成物は、上記の成分(A)及び(B)を含み、さらに成分(C)として周期律表第I~III族元素の有機金属化合物を含んでいてもよい。有機金属化合物として、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。より具体的には、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウ

ム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどを用いることができる。さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物を用いてもよい。これらの有機金属化合物を2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0024】本発明の触媒組成物における上記成分(A)及び(B)の配合割合は、重合すべきモノマーの種類は反応の種類や条件に応じて適宜選択することができる。一般的には、希土類金属化合物とアルミノキサンとを含む組成物では、成分(A) : 成分(B) (モル比) を1:1 ~1:10000、好ましくは1:10~1:1000、さらに好ましくは1:50~1:500程度にすることができる。希土類金属化合物とイオン性化合物とを含む組成物では、成分(A) : 成分(B) (モル比) を1:0.1~1:10、好ましくは1:0.2~1:5、さらに好ましくは1:0.5~1:2程度にすればよい。また、成分(C)を含む触媒組成物では、希土類金属化合物と成分(C)との配合割合 (モル比) は、例えば、1:0.1~1:1000、好ましくは1:0.2~1:500、さらに好ましくは1:0.5~1:50程度である。

【0025】本発明の重合方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペントジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペントジエン、4-メチルペントジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】本発明の重合方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、バーチクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、プロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられるが、これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせて用いてもよ

い。

【0027】本発明の重合方法における重合温度は、例えば-100～100°Cの範囲、好ましくは-50～80°Cの範囲である。重合時間は、例えば1分～12時間程度であり、好ましくは5分～5時間程度である。もっとも、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒組成物の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を反応系から分離することができる。本発明の重合体のミクロ構造におけるシス構造の含有量は、通常は80 mol%以上であり、好ましくは90 mol%以上、より好ましくは95 mol%以上、特に好ましくは98 mol%以上である。また、分子量分布に関しては、 M_w/M_n が2.00以下、好ましくは1.80以下、より好ましくは1.60以下、さらに好ましくは1.40以下、特に好ましくは1.30以下である。本発明の重合体は、高い熱的特性（熱安定性等）と機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

【0028】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中のポリブタジエンのミクロ構造は、¹H NMRおよび¹³C NMRにより得られたピーク [¹H NMR: δ 4.8-5.0 (1,2-ビニルユニットの=CH₂)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの-CH=と1,2-ビニルユニットの-CH=)、¹³C NMR: δ 27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、113.8-114.8と143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット)]の積分比から算出した。また、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、GPCによりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

【0029】例1

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した30 ml耐圧ガラスポットルに、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム [(Cp*)₂Sm(THF)₂] (Cp*: ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子) を0.01 mmol仕込み、トルエン6 mlに溶解した。ついで、MMAO（東ソー・アクゾ社より販売されているトルエン可溶性アルミニオキサン）をAl/Sm=200元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを1.5 g仕込み、50°Cで5分間重合を行った。重合後、10 wt%のBHT [2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール] を含むメタノール10 mlを加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は65 wt%であった。また、重合体のミクロ構造はシス含量が98.8 mol%であり、数平均分子量は401,000、 M_w/M_n は1.82であつた。

た。

【0030】例2

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した30 ml耐圧ガラスポットルに、メチルビスペンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム [(Cp*)₂SmMe(THF)] を0.01 mmol仕込み、トルエン6 mlに溶解した。ついでMMAOをAl/Sm=200元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを1.5 g仕込み、50°Cで15分間重合を行った。重合後、10wt%のBHTを含むメタノール10mlを加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は86 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が98.0 mol%であり、数平均分子量は1,260,000、 M_w/M_n は1.69であった。

【0031】例3

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した30 ml耐圧ガラスポットルに、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム [(Cp*)₂Sm(THF)₂] を0.01 mmol仕込み、トルエン6 mlに溶解した。ついでトリイソブチルアルミニウム 0.1 mmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペントフルオロフェニル）ボレート ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 0.01 mmolを添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを1.5 g仕込み、50°Cで10分間重合を行った。重合後、10wt%のBHTを含むメタノール10 mlを加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は78 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が95.0 mol%であり、数平均分子量は263,000、 M_w/M_n は1.34であった。

【0032】例4

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した30 ml耐圧ガラスポットルに、ジメチルアルミニウム（ μ -ジメチル）ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）サマリウム [(Cp*)₂Sm(μ -Me)₂AlMe₂] を0.01 mmol仕込み、トルエン6 mlに溶解した。ついでトリイソブチルアルミニウム 0.03 mmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペントフルオロフェニル）ボレート ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 0.01mmolを添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを1.5 g仕込み、50°Cで5分間重合を行った。重合後、10wt%のBHTを含むメタノール10 mlを加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は94 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が90.0 mol%であり、数平均分子量は429,500、 M_w/M_n は1.56であった。

【0033】

【発明の効果】本発明の触媒組成物を用いると、ミクロ

!(7) 000-313710 (P2000-313710A)

構造におけるシス1,4-構造の含量が極めて高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造することができる。

フロントページの続き

下ターム(参考) 4J015 DA04 DA05 DA37
4J028 AA01A AC49A BA01B BA02B
BA03B BA04B BB00B BB01B
BB02B BB03B BC01B BC05B
BC06B BC09B BC12B BC13B
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC25B BC27B EB12 EB13
EB14 EC01 GA06 GA11
4J100 AS01P AS02P AS03P AS04P
CA01 CA15 DA04 FA10